

【発明の名称】

摩擦腐食反応を利用した水素ガス製造方法

【発明の分野】

【0001】 本発明は、全体として、水の分解による水素ガス製造方法に関する。より詳細には、本発明は、水分子との反応性が強い金属を微粒子化し、その表面の摩擦腐食反応を利用して水分子を分解し水素ガスを“何時でも、何処でも”簡易に安全かつ安価に提供することができる水素ガス製造方法に関する。

【発明の背景】

【0002】 携帯型燃料電池の研究開発においては、燃料である水素ガスを如何にして確保し、供給するのかが重要な技術課題である。従来、水素ガスを製造する方法としては、水を光化学反応により分解する方法、都市ガスを水素ガスに化学的に変換する方法、強酸による有機分子を分解する方法、メタノールを水分子とともに触媒反応により分解して水素を合成する方法などが研究され、実用化の努力がなされている。また、ガソリンを改質して水素を得る研究を行っている自動車メーカーもある。

【0003】 しかしながら、水を光化学反応により分解する方法では、光を受ける広い触媒の面積が必要であるため、携帯型水素製造法方法には向かないうえ、水素の製造速度が遅く、水素ガスを長時間蓄積する必要があるという不都合がある。また、強酸により有機分子を分解する方法では、酸の処理に危険が伴うという不都合がある。さらに、メタノールを水分子とともに触媒により分解する方法では、150℃以上の高温が必要である、副生成物のCO分子をCO<sub>2</sub>分子に変換して排出する方法が必要である、メタノールを水に薄めて使用する為に多量の水を必要とする、等の不都合がある。一方、水素製造の代わりに水素吸蔵合金を使用して水素ガスを発生させる方法について、長らく研究開発がなされてきたが、現時点において、実用化に至っておらず、また、この方法では、水素ガス発生時に加熱する必要があるという不都合がある。このように、従来の方法では、満足すべき携帯型燃料電池の燃料となる水素ガスを製造するのが難しいのが実情である。

【0004】 従って、本発明は、携帯型燃料電池の燃料となる水素ガスを常温

にて簡易に安全かつ安価に提供することができる水素ガス製造方法を提供することを目的とする。

#### 【発明の概要】

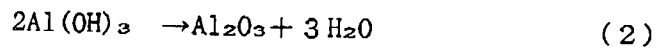
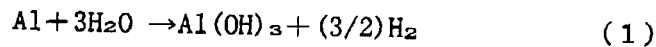
【0005】 固体材料が摩擦、破壊等の機械的作用を受けたとき、その力学的エネルギーが格子欠陥、亀裂、歪、化合物（不純物）のような形で材料に蓄積され、材料表面の化学反応性が増大する現象である摩擦化学（Mechano-Chemical）反応が、一般的に知られている。このような現象は、トライボロジーと称する学問分野に含まれる場合がある。金属等の固体材料を摩擦すると、音や熱が発生するだけではなく、発光、電子及びイオンの生成、表面化合物の生成等、種々の物理的又は化学的現象が生ずる。

【0006】 本発明の方法では、基本的に、この摩擦化学反応を応用して水素ガスを製造する。すなわち、アルミニウム又はアルミニウム合金材料の表面を空気から遮断して摩擦運動を加えることによって微粒子化し、これにより摩擦化学反応を生じさせ、材料表面部の水分子に対する反応性（腐食反応）を増大させる。摩擦及び破壊は、アルミニウム又はアルミニウム合金材料を水中で微粒子にする過程で行われる。摩擦により常に清新なアルミニウム表面を有する微粒子が作り出されるとともに、それらの表面層に多量の亀裂（クラック）や格子欠陥が作り出され、水分子との反応性が一層強くなる。アルミニウム又はアルミニウム合金材料では、形成された微細な亀裂内部に水分子が滲み込み、亀裂内部で水の分解反応が進行する。摩擦化学反応のうち、水分子と材料とが反応して新たな化合物が生成される反応を摩擦腐食（Mechano-Corrosive）反応という。本発明の摩擦腐食反応では、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 及び $\text{AlH}_3$ が形成される。

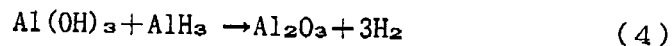
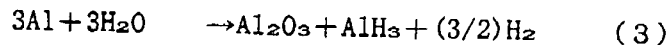
【0007】 水との反応性の強い固体材料は幾つもあり、例えば、炭素、マグネシウム、鉄等をあげることができる。これらの材料は通常、その表面が酸化物等で覆われているので、水との反応性は弱い。しかし、これらの材料の表面を覆っている酸化物等を除去し或いは破壊した面（これを「新生面」という。）を作ると、水と激しく反応する。本発明の方法では、アルミニウム又はアルミニウム合金を使用する。アルミニウム合金は、建築材、自動車用エンジン等の材料として広く使用され、その廃材や切削屑材が産業廃棄物として大量に排出される。本

発明者等は、このような産業廃棄物となる材料を使用することにより、製造コストの低減化を図るとともに、環境保全の問題解決にも寄与せしめることを企図している。特に、アルミニウム切削材（カール）は、既に切削過程において材料に加工亀裂が加えられているうえ、シリコン、銅等を含むアルミニウム合金であるため、硬い材料であり、その微粒子を製造するには、本来的に好都合な材料である。

【0008】 アルミニウム及びアルミニウム合金は水分子と下記のような化学反応を起こして、水素分子を生成することが知られている。



これらの反応は、アルミニウム又はアルミニウム合金の表面で起こる反応であるが、本発明の方法に係る摩擦腐食反応では、さらに、

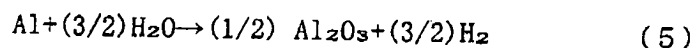


の反応が期待される。(3)の反応は表面反応ではなく、アルミ結晶の内部、特にクラック部で起こるバルク反応であり、大量の水素製造のためのメカノケミカル腐食反応に寄与する。また、(4)の反応は、表面反応とバルク反応との境界で生ずる界面反応と考えられる。(3)及び(4)が、本発明の方法を特徴づける水素ガス生成の反応機構である。

【0009】 本発明者の研究によれば、アルミニウム合金材料の摩擦、粉碎加工により、その表面から約30 $\mu\text{m}$ の厚さにおいて結晶格子の歪み、ミクロな亀裂の生成が起こり、その結果、摩擦エネルギーが結晶表面層に蓄積されて(3)及び(4)の反応が起こり、多量の水素ガスが生成される。このようにして、摩擦腐食反応の反応生成物に起因する体積膨張により材料内部の亀裂及び破壊を継続させることにより亀裂を自己増殖させて、水素ガスの製造を自律的に継続させる。水中においてアルミニウム又はアルミニウム合金の摩擦、粉碎により生成された微粒子の大きさが約50 $\mu\text{m}$ 以下であれば、(3)及び(4)の反応が自律的に進行する。この際、微粒子の内部にナノスケールの亀裂を成長、蓄積させるには、常温で数日間の時間を必要とする。その結果、全てのアルミニウム微粒子

が崩壊し、最終生成物として、水素ガスに加えて、アルミ酸化物（アルミナ）微粒子が生成される。電子顕微鏡（SEM）による観測では、製造された $50\mu\text{m}$ 以下のアルミニウム微粒子には、表面及び内部にミクロの亀裂が多数走り、細かい（ $10\mu\text{m}$ 程度）微粒子の集合体のようにも見える。

【0010】（1）、（3）及び（4）の化学式は全体で、



の化学反応になる。従って、アルミニウム材1モル（ $27\text{g}$ ）と水1.5モル（ $27\text{g}$ ）を原料として、アルミ酸化物（アルミナ）0.5モル（ $51\text{g}$ ）と水素ガス1.5モル（ $3\text{g}$ 、 $33.6$ リットル）を製造できることが分かる。

【0011】クレーム1に記載の水素ガス製造方法は、水中において金属材料に摩擦及び摩擦に伴う力学的破壊を生じさせることにより前記金属材料の表面近傍の原子の化学反応性を増大させ、前記固体材料に対する水の腐食反応を加速させて水分子を分解し、これにより水素ガスを常温において製造することを特徴とする。

【0012】クレーム2に記載の水素ガス製造方法は、前記クレーム1の方法において、前記腐食反応の反応生成物に起因する体積膨張により前記金属材料の内部の亀裂及び破壊を継続させることにより、亀裂を自己増殖させて、水素ガスの製造を自律的に継続させることを特徴とする。

【0013】クレーム3又は4に記載の水素ガス製造方法は、前記クレーム1又は2の方法において、前記金属材料が、産業用アルミニウム材の廃材、切削屑（カール）等の産業廃棄物であるアルミニウム、又はアルミニウム合金であることを特徴とする。

【0014】クレーム5～8に記載の水素ガス製造方法は、前記クレーム1から4までのいずれか1項の方法において、前記水が、イオン性不純物及び有機分子を実質的に含まず、絶縁抵抗値が $10\text{M}\Omega$ 又はそれ以上の純水であることを特徴とする。

【0015】本発明によれば、携帯型燃料電池の燃料となる水素ガスを簡易に安全かつ安価に提供することが可能である。本発明の方法は、現在世界中で研究されているメタノールを原料とする水素ガス製造方法（メタノール法）と比較し

て、水素ガス生成が室温で十分に進行し、高温（60℃程度）ではその反応速度が4倍程度になる点、水素ガスの大量製造が可能である点、COガス等の副生成物がない点、装置が簡単で安価である点において、優位性を有する。本発明の方法は、海面波等を使用した大規模水素ガス製造装置への応用が期待できる。

【図面の簡単な説明】

【0016】 Fig. 1は、本発明の水素ガス製造方法を実証するのに使用した水素ガス製造装置の概念図である。

【0017】 Fig. 2は、本発明者が開発した半自動アルミニウム微粒子製造装置を模式的に示した概略断面図である。

【0018】 Fig. 3は、図2の装置で製造されたアルミニウム微粒子の水素ガス生成能力を示したグラフである。

【好適な実施形態の詳細な説明】

【0019】 次に図面を参照して、本発明の好ましい実施の形態について詳細に説明する。本発明の水素ガス製造方法では、水中において、表面深さ0.1μm程度の歪を発生させる程に固体材料の表面を摩擦し、固体材料の内部に30μm程度の微細な亀裂を生じさせ、摩擦エネルギーが結晶表面層に蓄積されて、上記の（3）及び（4）の反応が起こり、多量の水素ガスが生成される。

【0020】 固体材料としては、水分子との反応性が本来的に強いアルミニウム及びアルミニウム合金が選定されるが、特に、産業廃棄物であるアルミニウム切削屑（カール）が最適である。水は、イオン性不純物及び有機分子を実質的に含まない純水が使用され、純水の絶縁抵抗値は、10MΩ又はそれ以上であるのが好ましい。

【0021】 次に、図1を参照して、本発明の水素ガス製造方法を実証するのに使用した水素ガス製造装置の一例を説明する。図1において、全体として参照符号10で示される水素ガス製造装置は、耐水性の良好な合成樹脂材料で形成された反応容器12を備えている。反応容器12内には、純水が充填されている。水素ガス製造装置10は、反応容器12に純水を供給する純水供給手段14も備えている。反応容器12には、内部を観測するための観測窓12aが設けられている。

【0022】 反応容器12内には、セラミック材料で形成された研磨板16が配置されている。研磨板16は、電動モータ18によって回転するように構成されている。なお、参照符号20は、ギア変換減速器を示す。反応容器12内には又、固体材料22が、固体材料固定器24によって固定されており、固体材料22は、圧縮バネ26によって研磨板16に向かって押し付けられている。

【0023】 水素ガス製造装置10は更に、製造された水素ガスを回収するための水素ガス回収容器28及びサンプリング容器30を備えている。

【0024】 固体材料22として、アルミニウム、及び、アルミニウム／シリコン合金を使用した。生成した水素ガスは、ガスクロマトグラフ法によって分析し、磨耗により生成した材料微粒子は、光学顕微鏡、電子顕微鏡（SEM）によって観測した。また、生成した微粒子の組成は、オージェ電子分光（AES）法、及びEPMA法によって分析した。

【0025】 水素ガス製造装置10においては、摩擦運動の開始と同時に、アルミニウムの水素生成が始まり、気泡となって反応容器12の上部に蓄積するのが観測された。特に研磨板とアルミニウムの摩擦面から水素ガスが噴出するのが肉眼でも観測され、本発明の方法がメカノケミカル反応であることが直接的に証明された。水素ガス製造装置10による水素ガス生成量は、アルミニウム1g当たり約300～600ccであった。これは、反応式（5）から予想される生成量の半分程度である。その理由としては、研磨により製造されるアルミニウム微粒子のサイズが大小様々であること、室温では、水素生成反応が完全ではなく、一部のアルミニウム微粒子が水酸化アルミニウム（反応式（1））の状態で留まっていることが考えられる。反応容器の温度を60～80℃にすると、反応速度は数倍に速くなり、全てのアルミニウム粒子がアルミナ酸化物になることが観測された。

【0026】 顕微鏡による観察の結果、100 $\mu$ m程度の大きなアルミニウム粒子は、表面のみが水素ガスの生成に寄与し、内部は金属アルミニウムのままであった。生成した水素ガスの純度は98%程度であり、不純物として窒素と酸素が観測されたが、それらは主として純水中に溶け込んだ空気によるものと推測される。純水の代わりに水道水を使用すると、アルミニウムの水素ガスの生成が殆

ど停止した。これにより、純水を使用することが重要であることが分かった。さらに、ありふれた有機物であるメチルアルコール又はアセトンを純水中に0.1%程度入れて水素生成反応を生起させたところ、水素生成量が数%にまで低下することが観測された。

【0027】 水中で粉碎されたアルミニウムは、長時間にわたって水素ガスを生成し続けた。摩擦により生成された $50\mu\text{m}$ 以下のアルミニウム粒子は、内部まで白色のアルミナに至るまで酸化されて水素ガスを生成し続ける。サイズの大きな粒子は、その表面のみが腐食反応を起こして水素ガスを生成し、内部はアルミニウムのままであった。

【0028】 本発明の水素ガス製造方法を携帯型燃料電池システムに組み込むためには、アルミニウム合金の微粒子を大量に生産することが必要である。図2は、本発明者が開発した半自動アルミニウム微粒子製造装置を模式的に示した概略断面図である。このアルミニウム微粒子製造装置は、モータによりギヤ部を介して回転駆動されるようになった回転研磨盤と、回転研磨盤の下面に位置する固定研磨盤とを備えている。固定研磨盤及び回転研磨盤は、花崗岩により形成されている。回転研磨盤と固定研磨盤との間が研磨盤となるが、研磨面は、常に水中に存在するように構成されている。このアルミニウム微粒子製造装置では、粉すべき砕アルミニウム合金としてアルミニウム切削屑（カール）が使用される。アルミニウム切削屑は、回転研磨盤に設けられた開口を通して、水とともに研磨面に供給される。この装置により製造された微粒子のサイズは、 $10\sim 200\mu\text{m}$ にわたっているが、大きな微粒子は、再び研磨面に供給されて、微細化される。このようにして製造された微粒子をSEMにより観察すると、微粒子表面に多数の亀裂が走る不定形の粒子であった。

【0029】 上述の半自動アルミニウム微粒子製造装置により微粒子を製造する際、水素ガスが発生していることが観測されるが、この水素ガスは、空气中に放出される。この装置により製造された微粒子を数グラム採取して、水素ガスの生成能力を調査した。図3は、その結果を示したグラフである。微粒子の製造時点では、微粒子にマイクロクラックが形成されている。この微粒子に、温度、超音波等の衝撃を加える活性化処理に続き、数日間の室温における熱処理（アニー

ル)を施すと、マイクロクラックが成長して、更に微細なナノクラックが微粒子全体に成長した。この時点では、微粒子を室温(20℃)状態においた。次いで、微粒子を5℃に冷却して保存状態においた後、再び20℃の状態におくと、水素ガスの生成量が急激に増大した。

【0030】 本発明は、以上の発明の実施の形態に限定されることなく、特許請求の範囲に記載された発明の範囲内で、種々の変更が可能であり、それらも本発明の範囲内に包含されるものであることはいうまでもない。

【0031】 例えば、前記実施の形態においては、本発明の水素ガス製造方法を実施する装置及び微粒子製造装置が示されているが、これらの装置は、本発明の方法を実施するための例示にすぎない。

【書類名】特許請求の範囲

1. 水中において金属材料に摩擦及び摩擦に伴う力学的破壊を生じさせることにより前記金属材料の表面近傍の原子の化学反応性を増大させ、前記金属材料に対する水の腐食反応を加速させて水分子を分解し、これにより水素ガスを製造する方法。
2. 前記腐食反応の反応生成物に起因する体積膨張により前記金属材料の内部の亀裂及び破壊を継続させることにより、亀裂を自己増殖させて、水素ガスの製造を自律的に継続させる、クレーム1に記載の方法。
3. 前記金属材料が、産業用アルミニウム材の廃材、切削屑（カール）等の産業廃棄物であるアルミニウム、又はアルミニウム合金である、クレーム1に記載の方法。
4. 前記金属材料が、産業用アルミニウム材の廃材、切削屑（カール）等の産業廃棄物であるアルミニウム、又はアルミニウム合金である、クレーム2に記載の方法。
5. 前記水が、イオン性不純物及び有機分子を実質的に含まず、絶縁抵抗値が10MΩ又はそれ以上の純水である、クレーム1に記載の方法。
6. 前記水が、イオン性不純物及び有機分子を実質的に含まず、絶縁抵抗値が10MΩ又はそれ以上の純水である、クレーム2に記載の方法。
7. 前記水が、イオン性不純物及び有機分子を実質的に含まず、絶縁抵抗値が10MΩ又はそれ以上の純水である、クレーム3に記載の方法。
8. 前記水が、イオン性不純物及び有機分子を実質的に含まず、絶縁抵抗値が10MΩ又はそれ以上の純水である、クレーム4に記載の方法。

### 【要約書】

携帯型燃料電池の燃料となる水素ガスを簡易に安全かつ安価に提供することを目的とし、水中において金属材料を摩擦及び摩擦に伴う力学的破壊を生じさせることにより金属材料の表面近傍の原子の化学反応性を増大させ、金属材料に対する水の腐食反応を加速させて水分子を分解し、これにより水素ガスを製造する。金属材料は、産業用アルミニウム材の廃材、切削屑（カール）等の産業廃棄物であるアルミニウム、又はアルミニウム合金を用いる。水は、イオン性不純物及び有機分子を実質的に含まない純水を用いる。